

铜渣中有价金属分离技术研究进展

王子如¹, 王洪阳^{1,2*}, 王相愚¹, 周慧丽¹, 赵宇琪¹, 张震³

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²安徽理工大学安徽省煤基固废新材料产业共性技术研究中心, 安徽 淮南

³中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙

收稿日期: 2024年11月15日; 录用日期: 2025年1月3日; 发布日期: 2025年1月13日

摘要

铜渣是火法冶炼铜工艺中产生的主要固体废弃物, 其中有价金属(铜、铁和锌)的综合提取不仅解决其因堆存带来的环境污染以及资源浪费, 同时有效缓解我国矿产资源储量不足的压力。本文根据铜渣的工艺矿物学性质, 明确铜、铁、锌的赋存形式, 并对国内外现有回收有价金属的分离技术及最新研究进展进行了总结, 分析了不同分离技术的优点和缺点。最后, 针对现有技术存在的问题与缺陷, 对未来铜渣回收技术的改善与创新进行了展望。

关键词

铜渣, 有价金属, 分离技术, 研究进展

Research Progress on Separation Technology of Valuable Metals in Copper Slag

Ziru Wang¹, Hongyang Wang^{1,2*}, Xiangyu Wang¹, Huili Zhou¹, Yuqi Zhao¹, Zhen Zhang³

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Anhui Industrial Generic Technology Research Center for New Materials from Coal-Based Solid Wastes, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

³Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha Hunan

Received: Nov. 15th, 2024; accepted: Jan. 3rd, 2025; published: Jan. 13th, 2025

Abstract

Copper slag is the main solid waste generated during copper smelting process. The comprehensive extraction of valuable metals (copper, iron and zinc) not only solves the environmental pollution

*通讯作者。

文章引用: 王子如, 王洪阳, 王相愚, 周慧丽, 赵宇琪, 张震. 铜渣中有价金属分离技术研究进展[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(1): 35-44. DOI: 10.12677/hjct.2025.151004

and resource waste caused by stockpile of copper slag, but also effectively alleviates the pressure of insufficient mineral resources in China. The phase compositions of copper, iron and zinc are clarified from the technological mineralogy of copper slag. The existing separation technologies for recovering valuable metals are summarized, together with their latest research progress, and then the advantages and disadvantages of the technologies are analyzed. Finally, the improvement and innovation of future separation technology are prospected based on the problems and defects of existing technologies.

Keywords

Copper Slag, Valuable Metals, Separation Technology, Research Progress

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业上从含铜矿物(黄铜矿、斑铜矿、孔雀石等)中提取铜的方法主要有火法工艺和湿法工艺,前者占比 >80% [1],其主要原因是火法工艺在生产效率和生产成本上更占优势。在火法工艺中,硫化铜精矿中铜元素被有效富集,此时其它元素铁、铝、钙等则与添加剂石英反应并形成渣相,即为铜渣。据统计,采用火法工艺每生产 1.0 吨金属铜将产生 2.0~3.0 吨铜渣。我国金属铜产量从 2016 年 843 万吨增加至 2022 年的 1106 万吨,意味着我国的铜渣产量从 2016 年起已超过 1600 万吨,到 2022 年铜渣产量已达到 2400 万吨[2]。由于铜渣利用率低,其堆存处置不仅占用土地资源,重金属的释放也会对周围的土壤、水源等造成污染。鉴于铜渣中有价金属(铜、铁和锌)含量较高,有价金属的提取成为铜渣高值化利用的主要研究方向之一。

本文根据铜渣的工艺矿物学性质,明确铜、铁、锌的赋存形式,并对国内外铜渣中有价金属分离技术进行总结,并对未来铜渣回收技术的改善与创新进行展望,以期铜渣有价金属回收提供参考。

2. 铜渣性质

铜渣的化学组成受冶炼原料及冶炼工艺的影响,其主要元素组成是铁和硅,其次是钙、镁、铝等。此外,由于物理化学“溶解”及机械夹带,致使部分铜也损失在铜渣中[3];铁橄榄石形成过程中因晶格取代致使锌进入铁橄榄石相中并最终富集在铜渣中[4]。典型铜渣的化学成分见表 1 [5]。由表 1 可知,不同冶炼工艺的铜渣中的铜品位在 0.5% 以上,高于铜矿开采的边界品位(0.2~0.3%);铁品位在 35~40%,高于我国铁矿石开采的平均品位(20%);且锌含量明显高于铅含量。因此,有价金属(铜、铁和锌)具有较高的回收价值。

Table 1. Chemical composition of typical copper slag samples [5]

表 1. 典型铜渣的化学成分[5]

熔炼工艺	Cu	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Zn	Pb	As	Ni	Co	Cr	S
电炉熔炼	0.80	39.10	14.52	1.74	1.07	1.21	--	0.13	--	--	--	--	0.45
转炉熔炼	0.79	40.21	12.42	1.46	0.80	1.51	2.80	0.24	--	--	--	--	0.83
闪速炉熔炼	0.58	38.60	14.33	1.20	1.16	1.83	--	--	--	--	0.21	0.57	0.93

续表

反射炉熔炼	0.67	40.31	11.84	8.35	0.49	2.06	2.21	1.02	--	--	--	--	--
鼓风炉熔炼	1.13	35.25	15.01	8.84	1.73	2.39	0.23	0.11	0.36	0.10	1.20	0.75	--

注：“--”表示未报道。

铜渣中铜、铁和锌物相分析结果见表 2 [6]。该铜渣中铜品位为 0.64%，在黄铜矿和金属铜的分布率分别为 73.44% 和 20.32%；铁品位为 41.36%，在铁橄榄石和磁铁矿中的分布率分别为 80.46% 和 12.41%；锌品位为 2.96%，在铁橄榄石和磁铁矿中的分布率分别为 68.24% 和 25.00%。因此，铜渣中的主要物相为铁橄榄石和磁铁矿，且锌和铁元素在矿物中的分布一致，铜主要以独立矿物存在。

Table 2. Analysis results of copper, iron and zinc phase in copper slag [6]

表 2. 铜渣中铜、铁和锌物相分析结果[6]

物相		黄铜矿	氧化铜	金属铜	其它	合计
铜	含量	0.47	0.02	0.13	0.02	0.64
	分布率	73.44	3.12	20.32	3.12	100
物相		铁橄榄石	磁铁矿	黄铜矿	其它	合计
铁	含量	33.28	5.13	2.06	0.89	41.36
	分布率	80.46	12.41	4.98	2.15	100
物相		铁橄榄石	磁铁矿	硫化锌	其它	合计
锌	含量	2.02	0.74	0.15	0.05	2.96
	分布率	68.24	25.00	5.07	1.69	100

3. 有价金属分离技术

鉴于铜渣中铜、铁和锌元素分布具有一定的差异性，可选用适当的分选方式对铜、铁和锌元素分别进行提取。因此，本文分别对铜、铁和锌元素的分离技术进行总结。

3.1. 铜分离技术

3.1.1. 火法贫化

火法贫化技术是在高温条件下对液态铜渣进行还原、硫化、鼓风搅拌，加快铜铈在铜渣中的沉降分离，其示意图如图 1 所示。目前常用贫化方法主要有电炉贫化法、真空炉贫化法、反射炉贫化法等。

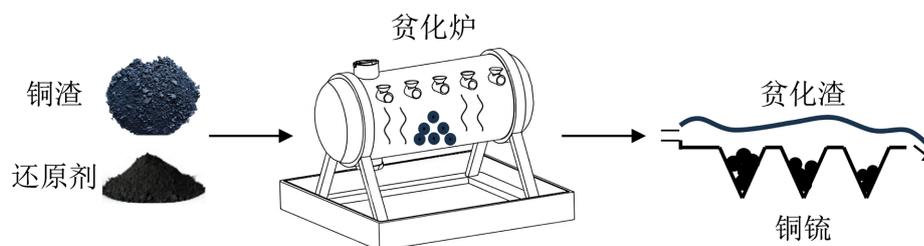


Figure 1. Schematic diagram of pyrometallurgical dilution of copper slag

图 1. 铜渣火法贫化示意图

Yang 等[7]采用还原硫化沉降工艺有效降低铜渣中铜含量,以固体的形式将铜渣量 2%焦炭和 2%黄铁矿注入液态铜渣,在 1260℃反应 2 h 可将铜渣中铜的含量降至 0.46%。Li 等[8]以石膏废料为硫化剂,在还原气氛下回收铜渣中的铜。将铜渣、焦炭和石膏按 5:1:1 的比例混合并在 1350℃反应 3 h,此时铜渣中的铜含量由最初的 1.42%降低至 0.2%以下。张林楠等[9]按 1.7%的比例往铜渣中加入碳粉,混匀后加热并通入氮气产生搅拌作用以加速还原反应的进行,将铜渣中的铜含量由 5%降低至 0.35%以下。孙铭良等[10]将贫化过程置于炉内熔炼区和沉淀区之间,选用还原剂为碳和硫化剂为铜精矿、黄铁矿,并添加一定量的溶剂 SiO₂、CaO 等以改善炉渣,可将铜渣中铜含量降低至 0.17%。陈海清等[11]研究了还原-硫化-搅拌-提温火法强化贫化铜渣新工艺,铜渣中铜含量从 1.27%降低至 0.47%。

火法贫化工艺可以和铜冶炼工艺有机衔接,虽然可以实现铜渣液态铜渣中铜的选择性回收,但是存在能耗高、烟气产生量大、渣含铜高等问题,此外二次渣中铜含量(>0.3%)较高。目前,该技术只是个别的铜冶炼厂得以应用。

3.1.2. 缓冷-浮选

浮选是选择性回收微细矿物颗粒最为有效的手段。液态铜渣中含铜矿物颗粒较小,通过缓冷可促使含铜矿物颗粒的聚集和长大,后续经磨矿实现矿物的单体解离,进一步通过浮选工艺实现含铜矿物的选择性富集,其示意图如图 2 所示。



Figure 2. Schematic diagram of slow cooling-flotation of copper slag
图 2. 铜渣缓冷-浮选示意图

翟启林等[12]分析了冷却制度对液态铜渣结晶性能的影响,发现延长保温时间和降低冷却速率均对含铜矿物颗粒的聚集长大起促进作用,易于后续含铜矿物与脉石矿物间的解离。控制保温时间 120 min 和冷却速率 2℃/min 的缓冷条件,后续经浮选获得铜品位 8.21%和回收率 66.95%的浮选精矿。

浮选流程影响着铜渣的浮选结果。薛春华等[13]采用一粗、二扫、二精的闭路浮选流程处理含铜 1.21%的铜渣,可获得铜品位 15.74%、回收率 74.65%的浮选精矿,尾矿中铜品位为 0.296%。李超等[14]以含铜 0.82%的铜渣为原料,采用一段磨矿、一段快浮、两段分步浮选工艺流程,获得铜品位 22.64%、回收率为 77.03%的浮选精矿,尾矿中铜品位为 0.182%。刘凤霞等[15]采用快速浮选-快浮尾矿再经过一粗、两精、一扫的工艺处理含铜 2.07%的铜渣,获得铜精矿的品位和回收率分别为 25.13%和 85.21%,尾矿中铜品位为 0.32%。

浮选药剂的选择对铜渣的浮选结果也会产生显著影响。孙伟等[16]以铜含量 1.83%的铜渣为原料,选用 NaS 作为活化剂,对比分析了丁黄药、Z-200、EP 和 BK901B 四种捕收剂的分选效果,发现 BK901B 对的铜渣中铜选择性较好,最终获得铜品位 28.84%、回收率 87.59%的复选精矿。余志翠[17]以铜含量 5.95%的铜渣为原料,对比分析了捕收剂丁黄药、Z200、8520CN 单独使用及其复配使用时对浮选指标的影响,发现 Z200 和 8520CN 单独使用或复配使用均可获得较好的分选指标,可获得铜品位 34.84%、回收率 93.92%的浮选精矿,尾矿中铜品位为 0.30%。吕兵超等[18]以含铜 3.44%的铜渣为原料,分别选用乙基黄药、戊基黄药、丁基铵黑药以及 LY-1 (黄原酸酯类捕收剂)作为捕收剂,结果表明捕收剂 LY-1 的浮

选效果最好, 可获得铜品味 25.49%、回收率 92.60% 的浮选精矿, 尾矿中铜品味为 0.29%。

采用缓冷-浮选工艺处理铜渣时, 可通过调控液态铜渣冷却制度实现含铜矿物的聚集长大, 后续采用常规的磨矿-浮选工艺实现含铜矿物的有效回收, 所得浮选精矿可作为炼铜原料返回铜冶炼工艺。由于该工艺处理铜渣时, 铜的回收率较高且浮选尾矿中铜含量($<0.3\%$)较低, 已在国内铜冶炼厂被广泛使用。

3.1.3. 湿法浸出

湿法浸出是选用适当的浸出剂与铜渣中的含铜矿物反应并使其溶解, 后续经过滤、萃取等工艺实现铜的有效回收, 其示意图如图 3 所示。湿法浸出可进一步分为直接浸出、间接浸出和生物浸出等类型。

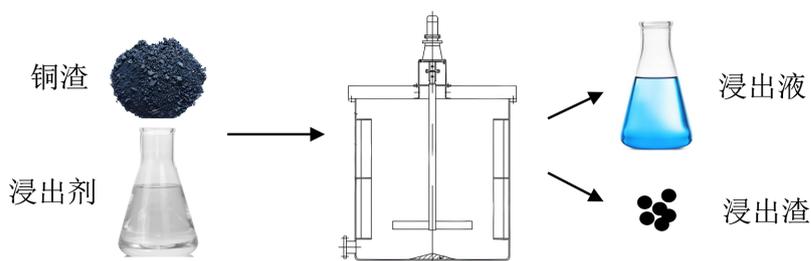


Figure 3. Schematic diagram of hydrometallurgical extraction of copper slag
图 3. 铜渣湿法浸出示意图

李涛等[51]以铜品位 0.77% 的铜渣为原料, 通过常压酸浸, 铜的浸出率可达 73.25%, 浸出渣中铜品味为 0.198%。黄自力等[19]选用硫酸作为浸出剂处理铜品位 1.0% 的铜渣, 通过加入双氧水抑制铁的浸出, 常压酸浸过程中铜的浸出率可达到 67.1%。Seyrankaya 等[20]使用高温氧化酸浸法处理铜品位 0.5% 的铜渣, 铜的浸出率可达~94.0%, 浸出渣中铜品味为 0.06%。Altundogan 等[21]添加硫酸铁对铜渣进行预焙烧, 后续经浸出实现铜渣中铜的选择性提取, 其浸出率达到 93%, 铜品味由铜渣中的 2.60% 降低至浸出渣中的 0.182%。

徐家振等[22]以驯化菌液为浸出剂, 在液固比 5:1 反应 11 h, 铜品味由铜渣中的 1.29% 降至 0.29%, 铜的浸出率达 77.6%。Potysz 等[23]选用氧化硫硫杆菌为浸出剂, 在适宜的浸出条件下, 铜的浸出率达到 81%。Muravyov 等[24]以中度嗜热嗜酸化石营养微生物为浸出剂, 通过优化浸出反应条件, 铜品味由铜渣中的 0.56% 降至 0.13%, 铜的浸出率达 81.6%。Panda 等[25]采用混合嗜酸菌群对某铜渣进行浸出, 铜品味由铜渣中的 0.6% 降至 0.35%, 铜浸出率达 96%。Schippers 等[26]选用铁氧化酸杆菌、硫氧化杆菌和嗜酸菌属的混合培养物为浸出剂, 在适宜的浸出条件下, 铜浸出率达 91%。

采用湿法浸出处理铜渣时, 铜的回收率较高且流程简单。采用酸浸工艺处理铜渣是, 铜以外的金属元素也会在浸出过程中进入溶液, 致使其需要经过净化、除杂等工序处理后采用实现铜的有效提取, 此外酸溶液难以循环也制约了该技术的工业化应用。生物浸出可减少其它杂质元素的溶解, 但是该反应周期长、处理能力有限, 难以和现有的铜渣产量相吻合。

3.2. 铁分离技术

3.2.1. 直接磁选

铜渣经细磨处理后可实现其中磁铁矿颗粒的单体解离, 后续经磁选进一步实现磁铁矿和铁橄榄石的分离与富集, 其示意图如图 4 所示。因此, 采用直接磁选技术可回收铜渣中的磁铁矿并有效降低其排放量。



Figure 4. Schematic diagram of direct magnetic separation of copper slag
图 4. 铜渣直接磁选示意图

叶雪均等[27]以选用粗选-两段磨矿-两段扫选处理铁品位 42.58%的铜渣,可获得铁品位为 52.21%、回收率为 33.90%的磁选精矿。刘瑜等[28]采用粗选-再磨-再磁选工艺处理铁品位 40.68%的铜渣,可获得铁品位 52.28%、回收率 35.12%的磁选精矿。曾军龙等[29]加入分散剂强化磨矿,并选一粗两扫工艺处理铁品位 38.7%的铜渣,可获得铁品位 52.21%、回收率为 38.09%的磁选精矿。王珩[30]采用粗选-再磨-再选工艺处理铁品位 53.55%的铜渣,可获得铁品位 62.52%、回收率 35.02%的磁选精矿。韩伟等[31]选用阶段磨矿阶段分选工艺处理铁品位 43.75%的炼渣,可获得铁品位 51.67%、回收率 57.55%的磁选精矿。

理论上在磨矿过程中实现磁铁矿颗粒的单体解离,后续通过磁选即可实现其定向富集。然而,铜渣中磁铁矿平均颗粒尺寸小于 10 微米,致使磨矿过程中难以实现其单体解离,所得磁选精矿中铅锌含量高也限制了其作为炼铁原料使用[32]。

3.2.2. 选择性氧化-磁选

铜渣中磁铁矿颗粒小是限制其磁选富集的根本原因。在液态铜渣冷却过程中通过选择性氧化可将铁橄榄石定向转变为磁铁矿和二氧化硅,后续经缓冷有利于磁铁矿颗粒的聚集长大,为磁铁矿的磁选富集创造有利条件,该技术即选择性氧化-磁选,其示意图如图 5 所示。



Figure 5. Schematic diagram of selective oxidation-magnetic separation of copper slag
图 5. 铜渣选择性氧化-磁选示意图

张林楠[33]对液态铜渣进行选择性氧化,控制空气氧化时间 30 min、液态铜渣冷却速率控制在 5℃/min,此时铜渣中的铁橄榄石定向转变为磁铁矿和二氧化硅,且磁铁矿颗粒平均粒度在 80~95 μm,为后续磁选分离创造良好条件。曹洪杨等[34]以铁品位 47.3%的铜渣为原料,在温度 1380℃、氧气流量 7 L/min、反应时间 6 min 的条件下,磁铁矿颗粒平均尺寸从铜渣中的 20 μm 提高焙烧产物中的 80 μm,其体积分数相应的由 20%提高到 50%,后续经磁选获得铁品位 54%、回收率 90%的磁选精矿。Jiang 等[35]以铁品位 40.44%的铜渣为原料,通入 CO-CO₂ 以控制焙烧气氛,在 CaO 添加量 25%、CO₂ 与 CO 气体流速 6:1、焙烧温度 1050℃和反应时间 2 h 条件下对铜渣进行改性,后续经磁选可获得铁品位 54.79%、回收率 80.14%的磁选精矿。黄自立等[36]以铁品位 44.32%的铜渣为原料,在氧化温度为 1350℃、CaO/SiO₂ 摩尔比 0.9、通入氧气时间 30 min、铜渣冷却速率 5℃/min 的条件下对铜渣进行改性,后续经磁选可获得铁品位 62.80%、回收率 69.84%的磁选精矿。

选择性氧化-磁选工艺仅能实现铜渣中铁元素的选择性提取, 所得产品中铅锌含量依然很高从而限制了其后续资源化利用。此外, 选择性氧化过程中为降低铜渣粘度会添加一定量的 CaO, 致使磁选尾矿大量产生。目前该技术仍停留在实验室阶段。

3.2.3. 直接还原-磁选

直接还原-磁选法是指在非熔融状态下将铜渣中含铁矿物铁橄榄石和磁铁矿直接还原为金属铁和含硅矿物, 后续经磁选实现金属铁和含硅矿物的有效分离, 最终获得满足炼钢要求的金属铁粉, 其示意图如图 6 所示。



Figure 6. Schematic diagram of direct reduction-magnetic separation of copper slag
图 6. 铜渣直接还原-磁选示意图

Kim 等[37]在无添加剂条件下对铁品位 51.10%的铜渣进行还原焙烧, 后续经干磨干选获得铁品位 > 65%、回收率 > 85%的磁选精矿。还原焙烧产物中金属铁颗粒平均粒径小于 10 μm 是造成磁选精矿中铁品位和回收率低的主要原因。

为促进还原焙烧产物中金属铁颗粒尺寸的长大, 还原焙烧过程中需要引入添加剂。Zhu 等[38]选用铁锰矿为添加剂对铁品位 40.33%的铜渣进行还原焙烧, 后续经磨矿-磁选获得铁品位 88.83%、回收率 85.89%的磁选精矿。Geng 等[39]选用石灰石为添加剂对铁品位 42.20%的铜渣进行还原焙烧, 后续经磨矿-磁选获得铁品位 90.11%、回收率 87.25%的金属铁粉。杨慧芬等[40]同样选用石灰石作为添加剂对铁品位 39.96%的铜渣进行还原焙烧, 后续经磨矿-磁选可获得铁品位 92.05%、回收率为 81.01%的磁选精矿。许冬等[41]选用碳酸钠为添加剂对铁品位 39.85%的铜渣进行还原焙烧, 后续经磨矿-磁选获得铁品位 91.10%、回收率 86.23%的磁选精矿。直接还原焙烧过程中添加剂(石灰石、碳酸钠等)的引入会与铜渣中的二氧化硅反应生成含硅化合物, 从而促使金属铁颗粒尺寸的长大, 为后续含铁和含硅矿物的磨矿-磁选分离创造有利条件[42]-[44]。

采用直接还原-磁选工艺可实现铜渣中铁元素的定向富集, 但是添加剂的引入一方面引起焙烧能耗的增加, 同时也造成二次尾矿大量产生, 该技术目前依然未能工业化应用。

3.3. 锌分离技术

3.3.1. 还原焙烧

铜渣中的锌主要赋存在铁橄榄石和磁铁矿中, 铁橄榄石和磁铁矿的还原分解可兼顾锌的有效挥发, 后续在除尘过程中实现锌的定向富集。

赵凯等[45]以锌品位 1.62%的铜渣为原料, 通过 Fact Sage 软件分析可知, 还原焙烧过程中锌的脱除受温度影响较大, 而受碱度影响较小。锌的脱除率在焙烧温度 900 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 碳氧比为 0.8 时可获得最好结果。聂溪莹等[46]以锌品位 2.69%的铜渣为原料, 通过还原焙烧处理, 锌的脱除率可达到 93.11%。曹志成等[47]以锌品位 2.85%的铜渣为原料, 通过优化还原焙烧条件, 锌的脱除率可达到 99.31%。后续对粉尘进行收集, 粉尘中氧化锌含量达到 74.25%, 为优质的提锌原料。刘占华等[48]以锌品位 2.38%的铜渣为原料, 在最优的还原焙烧条件下, 锌的脱除率达到 99.14%, 所得粉尘中氧化锌含量达到 79.59%。

虽然通过还原焙烧可实现铜渣中锌元素的有效脱除,并获得氧化锌含量较高的粉尘。但是铜渣中锌元素含量小于3.0%,锌的单独提取不具有经济性,因此锌的回收通常是在提铁的基础上协同处理。

3.3.2. 氯化分离

氯化分离是将铜渣与氯化剂(如 CaCl_2 等)混合后在高温下进行焙烧,铁橄榄石和磁铁矿与氯化剂反应后锌以氯化锌进入烟气,后续对烟气粉尘进行冷凝回收,实现锌元素的定向富集。

Wu等[49]选用氯化工艺处理锌品位1.4%的铜渣,在添加剂13% CaCl_2 、焙烧温度 1100°C 、焙烧时间30 min的实验条件下,锌的脱除率达到81.9%。张倍恺[50]选用锌品位2.80%的铜渣为原料,在铜渣和氯化钙质量比3:1、焙烧温度 1043°C 、焙烧时间27 min,锌的脱除率可达到98.31%。

采用氯化工艺可实现铜渣中锌元素的选择性脱除,但是钙离子的引入也会造成焙烧过程中能耗的增加以及二次尾矿的大量产生。

3.3.3. 湿法浸出

通过浸出可将铜渣中的锌元素以离子形式进入溶解,从而实现锌元素的选择性分离,后续经沉淀或萃取等方式进一步回收锌。

李涛等[51]以锌品位3.93%的铜渣为原料,控制磨矿粒度 $-74\ \mu\text{m}$ 占95%进行酸浸,锌的浸出率达到88.66%。Rashid等[52]研究了高压浸出实现铜渣中锌的有效提取,在铜渣与氯化铵质量比1:2、浸出温度 320°C 、浸出时间120 min的实验条件下,锌的浸出率达到91.5%。陈茂生等[53]以锌品位0.77%的铜渣为原料,在硫酸浓度2.5 mol/L、液固比4:1、浸出温度 70°C 、浸出时间2 h的最佳工艺条件下,锌的浸出率达到98.3%。纪武仁等[54]以锌品位12.88%的铜渣为原料,在液固比3:2、浸出温度 90°C 、浸出时间1.5 h的工艺条件下,锌的浸出率达到98.57%。

鉴于铜渣中锌元素含量较低,采用湿法工艺回收锌时缺乏经济型。此外,还存在浸出渣难以处理以及浸出液循环利用困难等问题。

4. 结论与展望

基于铜渣中主要金属元素(铜、铁和锌)赋存状态的差异,本文详细总结了有价金属分离技术的研究进展,并对各技术的原理和优缺点进行梳理,在此基础上展望了铜渣中金属元素提取的研究方向。

(1) 铜渣中的金属元素中铜的价值最高,选铜成为铜渣处理的核心。相比于火法贫化和湿法浸出,缓冷-浮选工艺因能耗低、铜回收率高且精矿可返回冶炼工艺等特点在冶炼厂被广泛应用。

(2) 鉴于铜渣中的主要物相为铁橄榄石,其次是磁铁矿,且锌元素主要赋存于铁橄榄石和磁铁矿中,铁提取的同时应兼顾锌的定向富集。因此,直接还原-磁选工艺是最有工业化应用前景的技术,可分别获得满足炼钢要求的金属铁粉和用于提锌的含锌粉尘。

(3) 直接还原过程中无添加剂引入时,还原焙烧产物中金属铁颗粒尺寸小不利于其后续磁选回收;添加剂的引入虽然能提高还原焙烧产物中金属铁颗粒尺寸长大,但是存在能耗高和二次尾矿产生量大的问题。无添加剂条件下如何促使还原焙烧产物中金属铁颗粒尺寸的长大成为问题的关键所在。

(4) 目前铜渣中有价金属分离的研究多集中在后端,也可以对铜渣形成过程进行调控,在不影响铜回收的前提下,调控铁橄榄石的物相组成以及铜、铁和锌元素的定向分布,最终实现铜渣中有价金属的短流程绿色分离。

基金项目

本论文得到安徽省大学生创新训练项目(S202310361025)、安徽理工大学研究生创新基金(2024cx084)、安徽高校协同创新项目(GXXT-2022-083)和中国五矿科创基金(JHCX2024003)的支持,在此表示感谢。

参考文献

- [1] Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C. and Davenport, W.G. (2011) Overview. In: Schlesinger, M.E., *et al.*, Eds., *Extractive Metallurgy of Copper*, Elsevier, 1-12. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096789-9.10001-0>
- [2] Gorai, B., Jana, R.K. and Premchand, (2003) Characteristics and Utilisation of Copper Slag—A Review. *Resources, Conservation and Recycling*, **39**, 299-313. [https://doi.org/10.1016/s0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/s0921-3449(02)00171-4)
- [3] 迟晓鹏, 刘浩宇, 夏俊, 等. 铜渣贫化回收铜的研究现状及展望[J]. 金属矿山, 2024(1): 293-303.
- [4] Wang, Z., Zhao, Z., Zhang, L., Liu, F., Peng, B., Chai, L., *et al.* (2019) Formation Mechanism of Zinc-Doped Fayalite ($\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$) Slag during Copper Smelting. *Journal of Hazardous Materials*, **364**, 488-498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.071>
- [5] 包焕均, 张晓雪, 王洪阳, 等. 铜渣中铁硅分离的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5): 30-38.
- [6] 史公初, 廖亚龙, 苏博文, 等. 铜冶炼渣的矿物学特征及氧压酸浸[J]. 中国有色金属报, 2021, 31(3): 765-774.
- [7] Yang, X., Zhang, J., Zhang, J., Hu, J., Li, J., Zhang, L., *et al.* (2018) Efficient Recovery of Copper and Cobalt from the Matte-Slag Mixture of ISA Furnace by Injection of Coke and Pyrite. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **49**, 3118-3126. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1396-3>
- [8] Li, Y., Yang, S.H., Tang, C.B., Chen, Y.M., He, J. and Tang, M.T. (2018) Reductive-Sulfurizing Smelting Treatment of Smelter Slag for Copper and Cobalt Recovery. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, **54**, 73-79. <https://doi.org/10.2298/jmmb160315049l>
- [9] 张林楠, 张力, 王明玉, 等. 铜渣贫化的选择性还原过程[J]. 有色金属, 2005, 57(3): 44-47.
- [10] 孙铭良, 黄克雄. 含铜炉渣的火法贫化[J]. 有色金属(冶炼部分), 1992(4): 22-26, 32.
- [11] 陈海清, 李沛兴, 刘水根, 等. 铜渣火法强化贫化工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(3): 16-18.
- [12] 翟启林, 刘润清, 王琛, 等. 保温缓冷对铜渣结晶性能及铜浮选的影响[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 75-80.
- [13] 薛春华, 郑永兴, 董天龙. 铜渣浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(4): 94-97.
- [14] 李超, 罗溪梅, 韦达勇, 等. 云南某低铜电炉渣综合回收铜的浮选试验研究[J]. 矿冶, 2023, 32(6): 27-34, 81.
- [15] 刘凤霞, 李国栋. 某铜冶炼缓冷渣浮选回收铜的试验研究[J]. 矿山机械, 2020, 48(5): 59-62.
- [16] 孙伟, 刘建远, 贺政, 等. 某铜渣浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2): 112-114.
- [17] 余志翠. 浮选药剂 Z200 在某铜渣选矿中的应用研究[J]. 世界有色金属, 2019(2): 29-30.
- [18] 吕兵超, 廖银英, 方娟, 等. 某铜渣浮选药剂优化试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(6): 7-11.
- [19] 黄自力, 刘缘缘, 秦庆伟, 等. 反射炉水淬渣提铜除铁研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 82-85, 89.
- [20] Seyrankaya, A. (2022) Pressure Leaching of Copper Slag Flotation Tailings in Oxygenated Sulfuric Acid Media. *ACS Omega*, **7**, 35562-35574. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02903>
- [21] Altundoğan, H.S. and Tümen, F. (1997) Metal Recovery from Copper Converter Slag by Roasting with Ferric Sulphate. *Hydrometallurgy*, **44**, 261-267. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(96\)00038-2](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(96)00038-2)
- [22] 徐家振, 金哲男, 焦万丽. 生物法贫化铜熔炼炉渣[J]. 有色矿冶, 2001, 17(1): 28-30.
- [23] Potysz, A., Lens, P.N.L., van de Vossenberg, J., Rene, E.R., Grybos, M., Guibaud, G., *et al.* (2016) Comparison of Cu, Zn and Fe Bioleaching from Cu-Metallurgical Slags in the Presence of *Pseudomonas Fluorescens* and *Acidithiobacillus Thiooxidans*. *Applied Geochemistry*, **68**, 39-52. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.03.006>
- [24] Muravyov, M.I., Fomchenko, N.V., Usoltsev, A.V., Vasilyev, E.A. and Kondrat'eva, T.F. (2012) Leaching of Copper and Zinc from Copper Converter Slag Flotation Tailings Using H_2SO_4 and Biologically Generated $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. *Hydrometallurgy*, **119**, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.001>
- [25] Panda, S., Mishra, S., Rao, D.S., Pradhan, N., Mohapatra, U., Angadi, S., *et al.* (2015) Extraction of Copper from Copper Slag: Mineralogical Insights, Physical Beneficiation and Bioleaching Studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**, 667-676. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0298-6>
- [26] Schippers, A. (2017) Bioleaching of Copper Slag Material. *Solid State Phenomena*, **262**, 61-64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.262.61>
- [27] 叶雪均, 秦华伟, 杨俊彦, 等. 从某混合铜渣中回收铜铁的试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(3): 46-49.
- [28] 刘瑜, 吴彩斌, 雷存友, 等. 从冶炼渣选铜尾矿中综合回收铁新工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 141-144.
- [29] 曾军龙, 肖坤明. 分散剂用于炉渣中回收铁的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(6): 71-73.

- [30] 王珩. 从炼铜厂炉渣中回收铜铁的研究[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 83-88.
- [31] 韩伟, 秦庆伟. 从炼铜炉渣中提取铜铁的研究[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 9-12.
- [32] 罗立群, 张晓雪, 王洪阳. 铜渣磁选过程中元素分布行为研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(8): 2843-2850.
- [33] 张林楠. 铜渣中有价组分的选择性析出研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- [34] 曹洪杨, 付念新, 张力, 等. 铜冶炼熔渣中铁组分的迁移与析出行为[J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 284-288.
- [35] Jiang, P., Liu, J., Xiao, Y., Tan, X. and Liu, W. (2020) Recovery of Iron from Copper Slag via Modified Roasting in CO-CO₂ Mixed Gas and Magnetic Separation. *Journal of Iron and Steel Research International*, **27**, 796-806. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00413-0>
- [36] 黄自力, 罗凡, 李密, 等. 从炼铜水淬渣中回收铁的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2009(3): 51-54.
- [37] Kim, B., Jo, S., Shin, D., Lee, J. and Jeong, S. (2013) A Physico-Chemical Separation Process for Upgrading Iron from Waste Copper Slag. *International Journal of Mineral Processing*, **124**, 124-127. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.009>
- [38] Zhu, D., Xu, J., Guo, Z., Pan, J., Li, S., Pan, L., et al. (2020) Synergetic Utilization of Copper Slag and Ferruginous Manganese Ore via Co-Reduction Followed by Magnetic Separation Process. *Journal of Cleaner Production*, **250**, Article ID: 119462. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119462>
- [39] Geng, C., Wang, H., Hu, W., Li, L. and Shi, C. (2017) Recovery of Iron and Copper from Copper Tailings by Coal-Based Direct Reduction and Magnetic Separation. *Journal of Iron and Steel Research International*, **24**, 991-997. [https://doi.org/10.1016/s1006-706x\(17\)30145-0](https://doi.org/10.1016/s1006-706x(17)30145-0)
- [40] 杨慧芬, 景丽丽, 党春阁. 铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J]. 中国有色金属报, 2011, 21(5): 1165-1170.
- [41] 许冬, 春铁军, 陈锦安. 铜渣高温快速还原焙烧-磁选回收铁的研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(1): 89-91, 95.
- [42] 刘凤霞, 李国栋. 铜尾渣直接还原焙烧-磁选回收铁的试验[J]. 矿山机械, 2019, 47(11): 45-48.
- [43] 王爽, 倪文, 王长龙, 等. 铜尾渣深度还原回收铁工艺研究[J]. 金属矿山, 2014(3): 156-160.
- [44] Li, K., Ping, S., Wang, H. and Ni, W. (2013) Recovery of Iron from Copper Slag by Deep Reduction and Magnetic Beneficiation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **20**, 1035-1041. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0831-3>
- [45] 赵凯, 宫晓然, 李杰, 等. 直接还原法回收铜渣中铁、铜和锌的热力学[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2638-2646.
- [46] 聂溪莹, 肖绎. 模拟回转窑工艺研究铜渣中 Fe、Pb、Zn 的提取[J]. 工业加热, 2015, 44(2): 71-74.
- [47] 曹志成, 孙体昌, 薛逊, 等. 无烟煤转底炉直接还原铜渣回收铁、锌研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 74-78.
- [48] 刘占华, 陈文亮, 丁银贵, 等. 铜渣转底炉直接还原回收铁锌工艺研究[J]. 金属矿山, 2019(5): 183-187.
- [49] Wu, L., Li, H., Liu, K., Mei, H., Xia, Y. and Dong, Y. (2023) An Efficient Approach to Utilize Copper Smelting Slag: Separating Nonferrous Metals and Reducing Iron Oxide at High Temperature. *Waste Management*, **172**, 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.10.017>
- [50] 张倍恺. 铜熔炼选铜尾渣氯化焙烧回收锌铅研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [51] 李涛, 余世杰, 刘晨. 从铜渣中回收铜锌的试验研究[J]. 矿冶, 2019, 28(6): 49-53.
- [52] Nadirov, R.K., Syzdykova, L.I., Zhussupova, A.K. and Ussebaev, M.T. (2013) Recovery of Value Metals from Copper Smelter Slag by Ammonium Chloride Treatment. *International Journal of Mineral Processing*, **124**, 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.009>
- [53] 陈茂生, 朱心明, 许燕, 等. 除硅铜冶炼水淬渣的硫酸化浸出实验[J]. 材料导报, 2014, 28(18): 86-89.
- [54] 纪武仁, 李玉. 锌冶炼铜渣提取铜、锌、镉的试验研究[J]. 甘肃冶金, 2012, 34(4): 53-55.